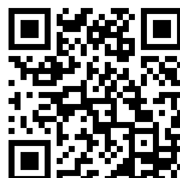
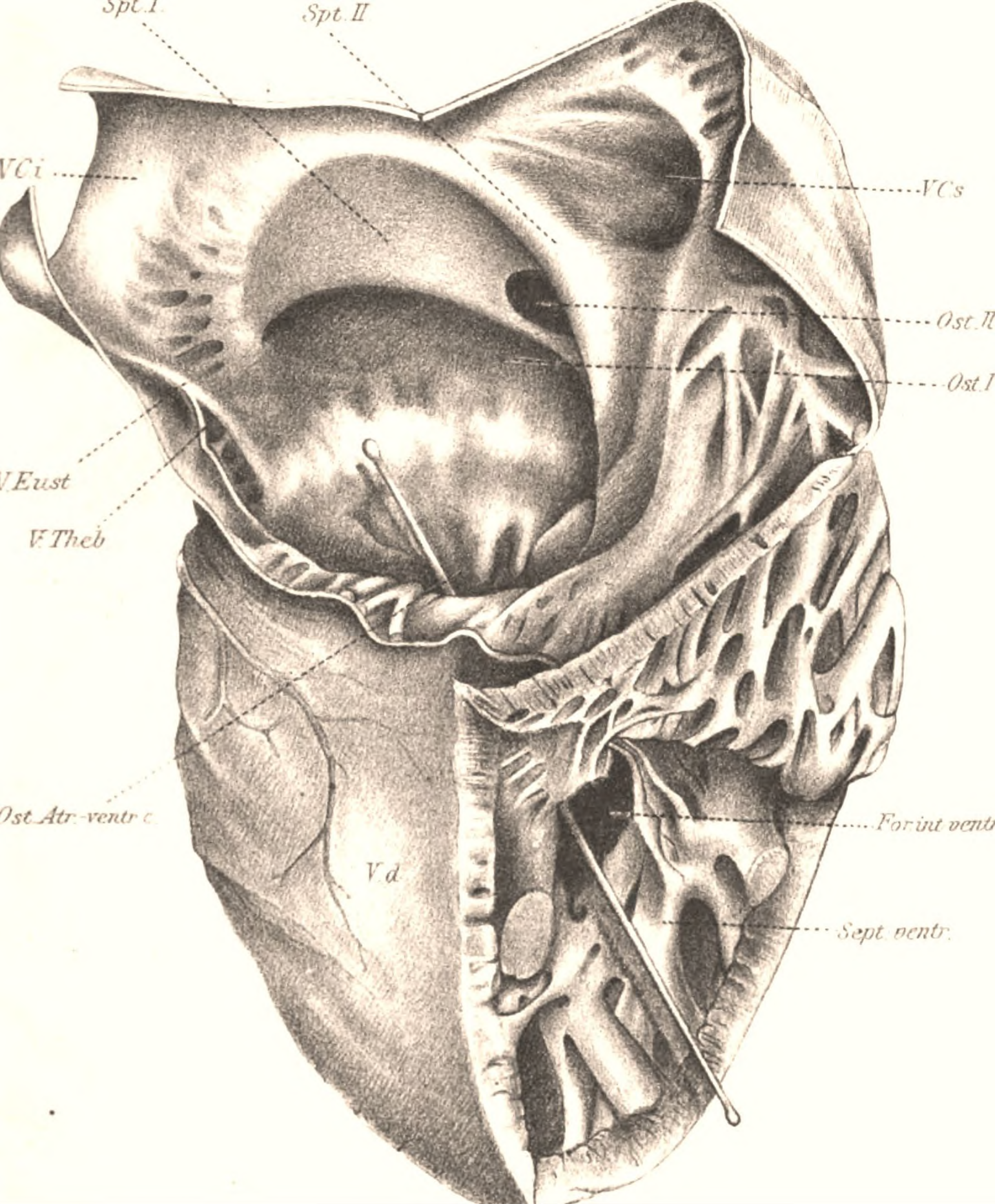
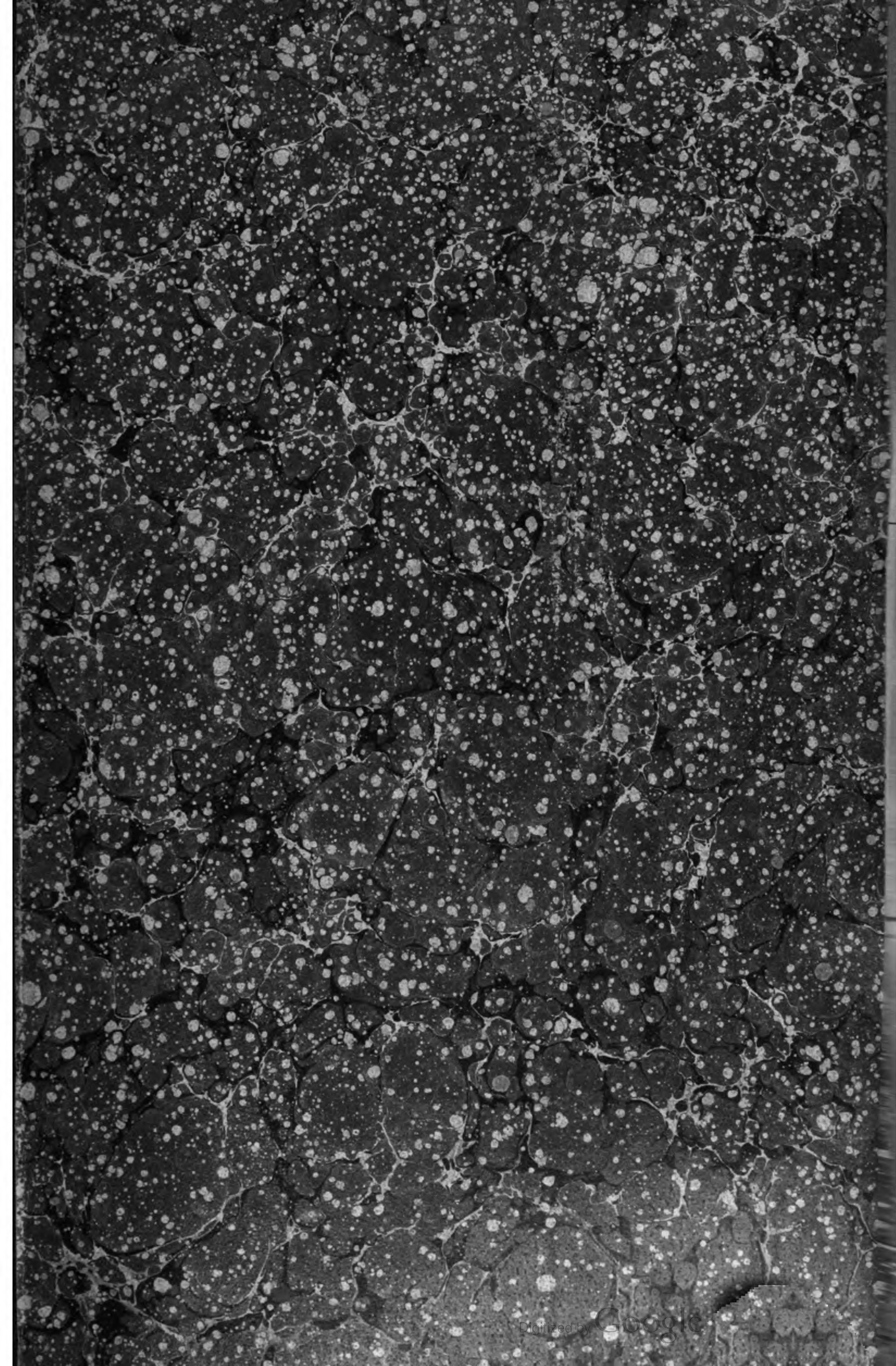




Zur kenntnis aromatischer ketone und [alpha]-oxysaüer ...

August Stocker, Ernst Schrömbgens, Friedrich von Meyenburg, Gustav Adolf Feodor Wilhelm Mie, ...



(10)

Zur

Kenntnis aromatischer Ketone

und

α-Oxysäuren.

Anhang: Siedepunktsbestimmungen hochsiedender organischer Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg

vorgelegt von

Rudolf Schweitzer

aus Regensburg.



Regensburg.

Druck der Verlags-Anstalt vorm. G. J. Manz.

1891.

Seinen teuren Eltern

aus Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde teils (Seite 7—41) im Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe, teils (Seite 41—61) im Universitätslaboratorium zu Heidelberg ausgeführt.

Die Abteilung Seite 7—41 ist zur Erlangung des techn. Diploms im Juli 1890 an der techn. Hochschule Karlsruhe eingereicht und als Diplomarbeit gedruckt worden. Es sind daher Angaben in der Litteratur über das gleiche Thema nach Juli 1890 nicht berücksichtigt.

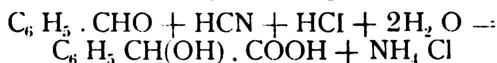
Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. Karl Engler, Herrn Geheimrat Professor Dr. Viktor Meyer, sowie Herrn Professor Dr. Paul Friedländer für das mir durch Rat und That bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

I. Die Mandelsäuren des Naphtalins und das β-Naphtylmethylketon.

Einleitung.

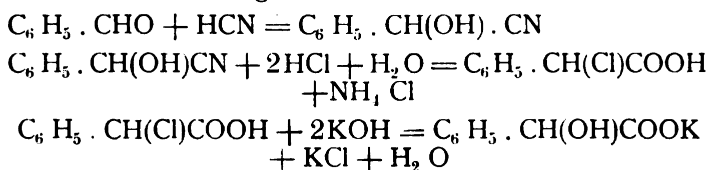
Die Mandelsäure, sowie die analog zusammengesetzten α-Oxysäuren sind bis jetzt nach vier verschiedenen Methoden synthetisch dargestellt worden. Drei derselben gründen sich auf die Addition von Blausäure zu Benzaldehyd.

Nach der Darstellungsweise von Winkler[1]) wirken Blausäure und Salzsäure gleichzeitig auf Benzaldehyd ein:



$$C_6H_5 . CHO + HCN + HCl + 2H_2O = C_6H_5 CH(OH) . COOH + NH_4Cl$$

Spiegel[2]) lässt auf das aus Benzaldehyd und Blausäure erhaltene Nitril conc. Salzsäure einwirken, kommt zu Phenylmonochloressigsäure und zersetzt diese durch Kochen mit Kalilauge.



$$C_6H_5 . CHO + HCN = C_6H_5 . CH(OH) . CN$$

$$C_6H_5 . CH(OH)CN + 2HCl + H_2O = C_6H_5 . CH(Cl)COOH + NH_4Cl$$

$$C_6H_5 . CH(Cl)COOH + 2KOH = C_6H_5 . CH(OH)COOK + KCl + H_2O$$

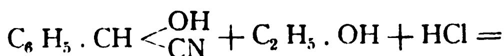
Der Methode von C. Beyer[3]) zufolge wird zum Nitril, Alkohol und Salzsäure addiert und der entstandene HCl-Imidoäther mit Wasser zersetzt. Man gelangt so zum Äthylester der Mandelsäure.

---

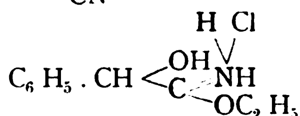
[1]) Ann. d. Chem. e. Ph. XVIII. 310.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIV. 239.

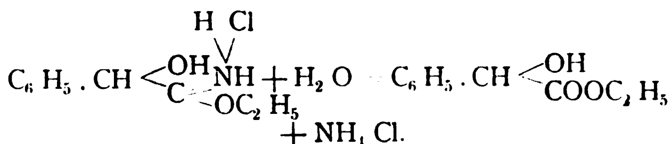
[3]) J. pr. Ch. Bd. XXXI. 382.



$$C_6H_5 . CH <^{OH}_{CN} + C_2H_5 . OH + HCl =$$

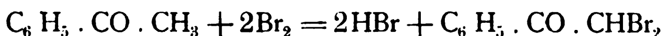


$$C_6H_5 . CH <^{OH}_{C \lessgtr ^{NH \cdot HCl}_{OC_2H_5}}$$



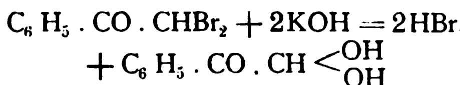
$$C_6H_5 . CH <^{OH}_{C \lessgtr ^{NH \cdot HCl}_{OC_2H_5}} + H_2O = C_6H_5 . CH <^{OH}_{COOC_2H_5} + NH_4Cl.$$

Die vierte Methode ist die von Engler und Wöhrle[1]), welche als Ausgangsprodukt das Acetophenon nahmen. Durch Einwirkung von zwei Molekülen Brom entsteht das Acetophenondibromid.



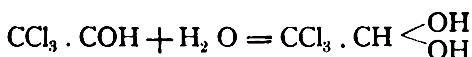
$$C_6H_5 . CO . CH_3 + 2Br_2 = 2HBr + C_6H_5 . CO . CHBr_2$$

Aus diesem Dibromid müsste man durch Behandeln mit Kalilauge einen Körper bekommen, in welchem die beiden Bromatome gegen zwei OH-Gruppen ausgetauscht sind.



$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + 2KOH = 2HBr + C_6H_5 . CO . CH <^{OH}_{OH}$$

Da jedoch die Addition von Wasser an die Aldehydgruppe, wie dies bei der Bildung von Chloralhydrat aus Chloral stattfindet,



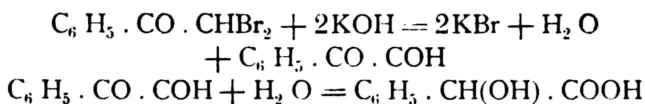
$$CCl_3 . COH + H_2O = CCl_3 . CH <^{OH}_{OH}$$

eine nur in speciellen Fällen durchführbare Reaktion ist und überhaupt zwei OH-Gruppen, an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, in der organischen Chemie nicht in beständigen isolierbaren Verbindungen sich finden, so war der Gedanke naheliegend, dass sich in diesem Falle Wasser abspalten und man Benzoylameisensäure-

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2202.

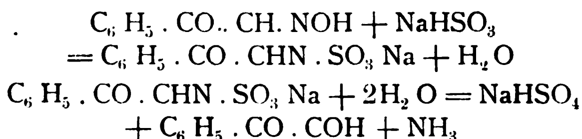
aldehyd erhalten werde. Es tritt aber diese Reaktion nicht ein, sondern es lagert sich der höchst wahrscheinlich intermediär entstehende Benzoylameisensäurealdehyd mit Wasser in Mandelsäure um.



$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + 2KOH = 2KBr + H_2O + C_6H_5 . CO . COH$$

$$C_6H_5 . CO . COH + H_2O = C_6H_5 . CH(OH) . COOH$$

Dass in der That dieser Ketoaldehyd die Fähigkeit hat, sich in Mandelsäure umzulagern, hat Pechmann[1]) nachgewiesen, welcher aus dem Nitrosoacetophenon mit Natriumbisulfit und Zersetzen der entstandenen Verbindung mit Schwefelsäure zum Benzoylameisensäurealdehyd kommt.

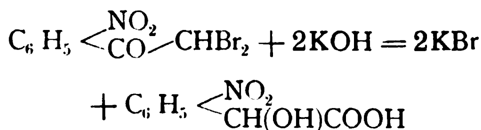


$$C_6H_5 . CO . . CH . NOH + NaHSO_3 = C_6H_5 . CO . CHN . SO_3Na + H_2O$$

$$C_6H_5 . CO . CHN . SO_3Na + 2H_2O = NaHSO_4 + C_6H_5 . CO . COH + NH_3$$

Durch Kochen des so erhaltenen Benzoylameisensäurealdehyds mit verdünnter Natronlauge, teilt Pechmann mit, habe er Mandelsäure dargestellt.

Analog der Engler'schen Mandelsäuresynthese ist es Engler und Wöhrle[2]) gelungen, aus dem Ortho- und Metanitroacetophenon durch Bromieren und Verseifung des Dibromids zu Ortho- beziehentlich Metanitromandelsäure zu gelangen.



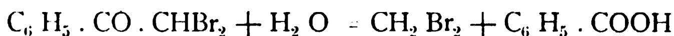
$$C_6H_5 <^{NO_2}_{CO} > CHBr_2 + 2KOH = 2KBr + C_6H_5 <^{NO_2}_{CH(OH)COOH}$$

Engler und Zielke[3]) bekamen auf gleiche Weise

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2904, XXII. 2558.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2202.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 203a.

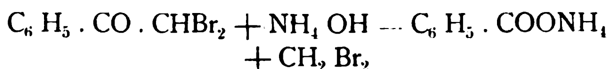
die Paranitromandelsäure. Diese entstand jedoch nur in geringen Quantitäten.

Neben der Engler'schen Reaktion verläuft nämlich noch eine andere. Es tritt unter Abspaltung von Methylenbromid Bildung von Benzoësäure, beziehungsweise von Ortho-, Meta-, Paranitrobenzoësäure ein.



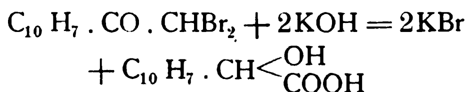
$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + H_2O = CH_2Br_2 + C_6H_5 . COOH$$

Insbesondere lässt sich die Paranitromandelsäure nur in geringer Menge durch Behandeln des Paranitroacetophenondibromids mit Alkalien gewinnen. Selbst bei Anwendung von ganz verdünnter Kalilauge (1 : 50) bildet sich weitaus zum grössten Teil Paranitrobenzoësäure. Die Abspaltung von Methylenbromid findet nach Angaben von Engler und Hassenkamp[1]) auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenondibromid statt.



$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + NH_4OH = C_6H_5 . COONH_4 + CH_2Br_2$$

Es war nun von Interesse, experimentell zu untersuchen, ob man analog der Engler'schen Mandelsäuresynthese einen Körper, in welchem der Benzolkern durch einen Naphtalinkern ersetzt ist, d. h. eine Naphtylglycolsäure (Naphtylmandelsäure) erhalten könne.



$$C_{10}H_7 . CO . CHBr_2 + 2KOH = 2KBr + C_{10}H_7 . CH<^{OH}_{COOH}$$

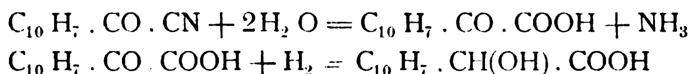
Ich machte es mir zur Aufgabe, die diesbezüglichen Verhältnisse näher zu studieren.

Über die Naphtylglycolsäure ist bis jetzt dreimal in der Litteratur berichtet und zwar ausschliesslich über die α-Naphtylglycolsäure.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII. 2241.

Zuerst stellte Boesseneck[1]) dieselbe aus α-Naphtoylcyanid dar, welches er synthetisch aus α-Naphtalinsulfosäure erhalten hatte. Dasselbe wurde verseift und die Naphtylglyoxylsäure mit Natriumamalgam reduziert.



$$C_{10}H_7 . CO . CN + 2H_2O = C_{10}H_7 . CO . COOH + NH_3$$
$$C_{10}H_7 . CO . COOH + H_2 = C_{10}H_7 . CH(OH) . COOH$$

Boesseneck giebt jedoch keinen Schmelzpunkt an.

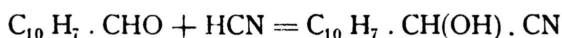
Feist[2]) führt eine Synthese der α-Naphtylglycolsäure im wesentlichen auf dieselbe Weise wie Boesseneck durch, stellt jedoch die Naphtylglyoxylsäure nicht aus α-Naphtalinsulfosäure, sondern durch Oxydation des Naphtylmethylketons mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung dar.



$$C_{10}H_7 . CO . CH_3 + 3O = C_{10}H_7 . CO . COOH + H_2O$$

Diese Säure reduzierte er geradeso wie Boesseneck mit Natriumamalgam. Die angeblich so erhaltene α-Naphtylglycolsäure soll bei 153° schmelzen.

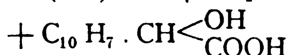
Ausserdem hat Brandis[3]) die α-Naphtylglycolsäure aus α-Naphtaldehyd durch Addition von Blausäure und Verseifung des dadurch entstandenen Nitrils gemacht.



$$C_{10}H_7 . CHO + HCN = C_{10}H_7 . CH(OH) . CN$$



$$C_{10}H_7 . CH(OH) . CN + 2H_2O = NH_3$$



$$+ C_{10}H_7 . CH<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

Brandis bemerkt den Schmelzpunkt 80°—81° und notiert die Eigenschaften des Silber- und des Bariumsalzes.

Ich hatte schon mit meiner Arbeit begonnen, als

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XV. 3064, XVI. 641.
[2]) Dissertation einger. an d. Univ. Freiburg.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 2152.

diese Veröffentlichung von Brandis erschien, und fiel mir sofort die grosse Differenz in dem Schmelzpunkte der α-Naphtylglycolsäure in den Angaben von Feist und von Brandis auf. Es war klar, dass entweder von der einen oder der anderen Seite ein Irrtum vorliege. Es ist mir im Laufe meiner Versuche gelungen, denselben vollständig aufzudecken.

Zur Anwendung der Engler'schen Methode für die Synthese der Naphtylglycolsäure bediente ich mich des durch die Aluminiumchloridreaktion auf Naphtalin und Acetylchlorid dargestellten Naphtylmethylketons. Die Darstellung von Naphtylglycolsäure verläuft auf diese Weise vollständig glatt und es tritt weder Bildung von Naphtoësäure noch von Methylenbromid auf, jedoch bekam ich durch direktes Bromieren des Naphtylmethylketons und Behandeln des erhaltenen Produktes mit Kalilauge eine α-Naphtylglycolsäure vom Schmelzpunkte 91°—93° und eine β-Naphtylglycolsäure vom Schmelzpunkte 158°. Es verhält sich die Sache nun so, dass meine α-Naphtylglycolsäure mit der von Brandis und meine β-Naphtylglycolsäure mit der von Feist gefundenen Säure vermutlich identisch sind. Zu letzterer Behauptung berechtigt mich der Umstand, dass bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphtalin und Acetylchlorid sowohl α- als auch β-Naphtylmethylketon entsteht, was ich experimentell nachgewiesen habe dadurch, dass ich aus der vom Naphtylmethylketon erhaltenen α-Naphtylglycolsäure durch gelinde Oxydation α-Naphtaldehyd, durch stärkere Oxydation α-Naphtoësäure, aus der β-Naphtylglycolsäure ebenso β-Naphtaldehyd und β-Naphtoësäure bekam. Bestätigung für die Richtigkeit des soeben Erwähnten liefert

Pechmann[1], welcher am Schlusse seiner Abhandlung über Ketoaldehyde eine beiläufige Bemerkung über das Naphtylmethylketon macht, derzufolge er durch Einleiten von Wasserdampf in das nach der Friedel-Craftschen Reaktion dargestellte Naphtylmethylketon ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Naphtylmethylketon bekam, das durch Oxydation β-Naphtoësäure lieferte.

Jedenfalls haben sowohl Feist als auch Pampel und Schmidt[2]), welche gleichzeitig über das Naphtylmethylketon arbeiteten, ein Gemisch der α- und β-Verbindung gehabt, wodurch auch die grossen Differenzen in den Schmelzpunktsangaben beider betreffs der Phenylhydrazin- und der Hydroxylaminverbindung des Ketons leicht Erklärung finden.

Die Siedepunkte des α- und des β-Ketons liegen so nahe aneinander, dass es nicht möglich ist, dieselben durch fraktionierte Destillation zu trennen, und es ist mir auch nur für das β-Keton gelungen, dasselbe in reinem Zustande aus dem Gemische herauszuziehen.

Es lag nun in meiner Aufgabe, die β-Naphtylglycolsäure, das β-Naphtylmethylketondibromid näher zu charakterisieren. Ich stellte von der β-Säure den Methylester, den Aethylester, verschiedene Salze, die Acetylverbindung und das Amid dar. Von der α-Säure ist besonders charakteristisch der Methylester. Die β-Naphtylglycolsäure wurde zu β-Naphtylessigsäure reduziert. Ausserdem habe ich das β-Naphtylmethylketon, sowie sein Dibromid isoliert, das α-Naphtylmethylketon und sein Dibromid konnte ich nicht in völlig reinem Zustande

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 2561.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 2896.

erhalten. Für sämtliche Verbindungen führte ich die nötigen Konstitutionsbeweise.

Naphtylmethylketon.


$C_{10}H_7 . CO . CH_3$

Über die Darstellung und Eigenschaften des Naphtylmethylketons liegen bis jetzt vier Angaben vor. Pampel und Schmidt[1]) erhalten dasselbe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid und Naphtalin in Ligroin und beschreiben es als hellgelbes, bei kurzem Stehen an der Luft dick werdendes Öl vom Siedepunkte 296°—299°, ohne auf die Stellung, ob α oder β, näher einzugehen.

Nach derselben Methode stellen Claus und Feist[2])[3]) die Verbindung in Schwefelkohlenstofflösung dar. Sie charakterisieren dieselbe als schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 295°—297°, welche unter 0° zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkte 48°[2]) [34°[3])] erstarrt. Nach ihren Untersuchungen ist angeblich der »evidenteste Beweis«[2]) geliefert, dass dieses Keton reines α-Naphtylmethylketon ist, da sie durch Oxydation reine α-Naphtoësäure erhielten.

Roux[4]) dagegen bekommt bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Naphtalin und Essigsäureanhydrid das flüssige bei 295° siedende Keton, welches bei der Oxydation sowohl α- wie β-Naphtoësäure liefert und daher als ein Gemenge von α- und β-Naphtylmethylketon zu betrachten ist.

---

1) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 2898.
2) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 3180.
3) Dissertation von Feist, einger. an d. Univ. Freiburg.
4) Ber. d. d. Chem. Ges. XXI. 356. R.

Pechmann[1]) machte zur Zeit, als ich schon an dem gleichen Thema arbeitete, wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, eine kurze Bemerkung, nach welcher er durch Einleiten von Wasserdampf in das Rohketon, — aus Naphtalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten —, das mit Wasserdämpfen flüchtige β-Keton vom Schmelzpunkte 52° und Siedepunkte 301° bekam, dessen β-Stellung er durch Oxydation zu β-Napthoësäure nachwies.

Ich arbeitete bei der Darstellung des Naphtylmethylketons wesentlich nach den Angaben von Feist und verfuhr in folgender Weise. 100 g trockenes Naphtalin werden in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Schwefelkohlenstoff in einer Kolbenflasche gelöst und 60 g Acetylchlorid zugegeben. Der Schwefelkohlenstoff muss zum Trocknen einige Tage über Chlorcalcium gestanden haben, wird dann noch eine halbe Stunde über Chlorcalcium erwärmt und zuletzt abdestilliert. Das käufliche Acetylchlorid enthält meistens erhebliche Mengen von Essigsäure, welche die Ausbeute sehr beeinflusst, und ist es daher notwendig, dasselbe vor dem Gebrauche zu fraktionieren. Die Naphtalinacetylchloridlösung in Schwefelkohlenstoff färbt sich bei einigem Stehen namentlich im Sonnenlicht rosarot. Man giebt nun 60 g Aluminiumchlorid in einen Rundkolben, überschichtet es möglichst schnell mit Schwefelkohlenstoff und setzt ein Kühlrohr auf. Es wird darauf von der Naphtalinacetylchloridmischung allmählich zum Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit kommt ins Sieden und färbt sich zuerst grünlich, später dunkler und zuletzt schwarz-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 2561.

braun. Grosse Mengen von Salzsäuredämpfen entweichen. Nach vollständigem Eintragen der Naphtalinacetylchloridmischung lässt man die Reaktionsflüssigkeit 3—4 Stunden stehen. Erst wenn die Reaktion in der Kälte gar nicht mehr vor sich geht, wird an einem Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Thonerde in Salzsäure gelöst, mit Wasser nachgewaschen und im Scheidetrichter die Schwefelkohlenstofflösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Starke Emulsionen, welche teilweise durch ausgeschiedenes Naphtalin bedingt sind, können meistens durch Zusetzen von Schwefelkohlenstoff beseitigt werden. Die Schwefelkohlenstofflösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und sodann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Letzterer kann über Chlorcalcium gestellt und zu einer neuen Portion gebraucht werden. Der von der Schwefelkohlenstofflösung bleibende Rückstand wird fraktioniert. Es steigt die Temperatur schnell auf 210°. Bis 230° geht der grösste Teil des Naphtalins weg. Von 245° wurde eine Zwischenfraktion gemacht bis 290°. Von da ab fing ich alles auf, bis im Kolben rotbraune Zersetzungsdämpfe auftraten, wobei die Temperatur auf 320° und noch höher stieg. Bei derartigem Verfahren konnten aus 100 g Naphthalin, inklusive dem, was in der Zwischenfraktion enthalten war, 25 g Keton gewonnen werden, was einer 17procentigen Ausbeute entspricht. Beim Arbeiten im Sonnenlichte beobachtete ich keine besseren Ausbeuten, wie Feist schreibt. Feuchte Witterung beeinträchtigt dieselbe sehr wesentlich. Da die Reaktion ja auf einer Wasserentziehung beruht, so

hängt die Ausbeute wesentlich davon ab, dass die Gefässe, in welchen man arbeitet, sowie die in Reaktion tretenden Reagentien vollständig trocken sind und das Aluminiumchlorid unzersetzt angewendet wird. Ich habe auch versucht, doppelte Portionen auf einmal zu machen, und gefunden, dass die Ausbeuten ebensogut sind, wie bei den einfachen Portionen. Man kann dabei sogar am Aluminiumchlorid sparen und nimmt 200 g Naphtalin, 120 g Acetylchlorid und 100 g Aluminiumchlorid.

Nach nochmaligem Fraktionieren des erhaltenen Produktes wurde die zwischen 295⁰—306⁰ siedende Fraktion besonders verarbeitet. Dieselbe stellt ein hellgelbes schweres Öl dar, welches beim Abkühlen grossenteils zu einer Krystallmasse erstarrt, die durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen Teile getrennt wurde. Das hierbei erhaltene Öl setzt in einer Kältemischung von —10⁰ noch einige weitere Krystalle ab; doch blieb ein grosser Teil auch bei starkem Abkühlen flüssig. Die durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten von dem anhaftenden Öle möglichst befreite Krystallmasse lässt sich aus niedrig siedendem (50⁰) Petroleumäther, in welchem sie in der Kälte schwer löslich ist, in weissen Nadeln erhalten, die konstant bei 54⁰ schmelzen und genau bei 306⁰ destillieren. Wie sich weiter unten ergiebt, ist diese Verbindung absolut reines β-Naphtylmethylketon. Das hiervon getrennte Öl siedet an demselben Thermometer bei 302⁰—303⁰, während die bei 305⁰ übergehende Flüssigkeit schon wieder kleine Mengen von festem β-Keton absetzt. Die Untersuchung der bei 302⁰—303⁰ siedenden Fraktion ergab, dass in diesem Öle wesentlich α-Naphtylmethyl-

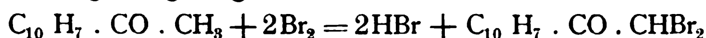
keton vorliege. — Im Folgenden wurden die so erhaltenen Ketone in einem Falle getrennt verarbeitet, im Allgemeinen aber zusammen ohne vorherige fraktionierte Destillation in die Dibromide übergeführt, da es sich herausstellte, dass man leichter die aus diesen erhaltenen α- und β-Naphtylglycolsäuren als die Ketone voneinander trennen kann.

Naphtylmethylketondibromid.



$C_{10}H_7 . CO . CHBr_2$

Die Einwirkung von Brom auf Naphtylmethylketon wurde schon von Pampel und Schmidt[1]) versucht. Dieselben erhielten beim Einwirken von einem Molekül Brom auf ein Molekül Keton in Schwefelkohlenstofflösung ein wenig charakteristisches, nicht stechend riechendes und nicht erstarrendes Öl, welches sie als Monobromnaphtylmethylketon ansprachen. Das Naphtylmethylketondibromid wurde zuerst im hiesigen Laboratorium von Hirsch durch Einwirkung von zwei Molekülen Brom auf das nicht fraktionierte Keton in Eisessiglösung dargestellt.



$$C_{10}H_7 . CO . CH_3 + 2Br_2 = 2HBr + C_{10}H_7 . CO . CHBr_2$$

Derselbe erhielt es durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und aus Alkohol in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 101°. Bei einer Brombestimmung erhielt er folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 48,7%	48,6%.

Ich bromierte anfangs auch in Eisessiglösung, doch kam es mir oftmals vor, dass nach dem Aufgiessen

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 2896.

der bromierten Flüssigkeit auf Eis die resultierende ölige Masse selbst in starker Kältemischung nicht erstarrte, und ich so ein schmieriges Produkt erhielt, welches sich auch mit wässriger Kalilauge nicht verseifen liess. Etwas bessere Resultate erhält man beim Bromieren in Eisessig bei 50^0—60^0.

Noch viel glatter verläuft die Reaktion in folgender Weise:

Man löst das Keton in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff, ebenso die berechnete Menge Brom. Letzteres muss möglichst genau abgewogen werden. Man giebt dann etwas von der Bromflüssigkeit zu der Ketonlösung und erwärmt auf 40^0 bis 50^0. Es verschwindet darauf sehr schnell die Bromfarbe unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim weiteren Zusetzen von Brom verschwindet die Farbe schon beim Umschütteln. Erst nach fast vollständigem Eintragen des Broms muss man wieder etwas erwärmen. Zuletzt erwärmt man noch auf dem Wasserbade, bis aller Bromwasserstoff vertrieben ist. Falls die Bromfarbe zuletzt noch stark ist, so thut man gut, noch einige Tropfen Keton zuzusetzen. Man lässt den Schwefelkohlenstoff verdunsten und bekommt das Dibromid gleich als eine gelblich gefärbte, oft grosskrystallinische Masse. Die Ausbeute entspricht der Berechnung.

In den meisten Fällen wurde das so erhaltene Gemisch von α- und β-Naphtylmethylketonbromid direkt weiter verarbeitet. Unterwirft man das, wie oben angegeben, getrennte Naphtylmethylketon der Einwirkung von Brom unter denselben Bedingungen, so erhält man aus dem festen bei 54^0 schmelzenden β-Naphtylmethyl-

keton ein absolut einheitliches Produkt, welches aus Schwefelkohlenstoff in prächtig ausgebildeten, tafelförmigen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzpunkte 101° resultiert. Dasselbe Produkt bekommt man beim Umkrystallisieren des oben erhaltenen Gemisches der isomeren Dibromide aus Schwefekohlenstoff, indem die isomere α-Verbindung infolge ihrer grösseren Löslichkeit in der Mutterlauge verbleibt. Beim Behandeln des flüssigen, grösstenteils aus α-Verbindung bestehenden Ketons mit Brom in derselben Weise wurde ein Dibromid erhalten, welches zwar ebenfalls sehr gut krystallisierte, jedoch zeigten die ausgeschiedenen Krystalle beim wiederholten, fraktionierten Krystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt (60°—65°), und es gelang auch nicht, bei Anwendung anderer Krystallisationsmittel einen solchen zu erzielen. Vermutlich enthält die Verbindung noch etwas von dem isomeren β-Körper. Doch besteht sie, wie die Weiterverarbeitung zeigte, zum grössten Teil aus α-Naphtylmethylketondibromid.

Verseifung des Naphtylmethylketondibromids.

Die Zersetzung des Naphtylmethylketondibromids wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht. Ich verwendete die berechnete Menge Ätzkali, arbeitete mit Ätzkali im Überschuss, in der Kälte und in der Wärme, in wässriger und in alkoholischer Lösung. Folgende Methode ergab sich als die günstigste: Das durch Bromieren von dem ungetrennten Ketone erhaltene Dibromid wurde fein zerrieben und mit überschüssiger Kalilauge 1 : 10 acht Tage in der Kälte stehen

gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich rasch gelb. Durch oftmaliges Umschütteln wird die Reaktion beschleunigt. Nach 8 Tagen wurde die Kalilauge abgegossen und durch neue ersetzt. Bei derartigem Verfahren ist nach 6—8 Wochen fast alles Dibromid zersetzt und es bleibt nur wenig bräunlich gefärbter harziger Rückstand. Beim Versetzen der abgegossenen alkalischen Lösung mit Salzsäure erhält man einen dicken weissen Niederschlag, welcher abfiltriert und ausgewaschen wurde. Ein weiterer Teil befindet sich in der wässrigen Lösung und wurde derselben durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine schnell krystallinisch erstarrende Säure, welche zum grössten Teile in Wasser leicht löslich ist. Nach Vereinigung dieser beiden Teile beträgt die Ausbeute an Verseifungsprodukt 80—90% der theoretisch auf Naphtylglycolsäure berechneten.

Das so erhaltene Verseifungsprodukt erwies sich auch nach öfterem Umkrystallisieren infolge seines nicht scharfen Schmelzpunktes als ein Gemisch von organischen Säuren.

Trennung der Säuren des Verseifungsproduktes.

Nach zahlreichen Versuchen ergab sich als die beste Methode zur Trennung der Säuren des Verseifungsproduktes die Überführung derselben in die Bariumsalze. Viele andere Salze, die ich darstellte, so das Silber- und das Kupfersalz, zeigten sich zur Trennung nicht geeignet. Ich verfuhr hiernach in folgender Weise:

Die ausgeschiedenen und die mit Äther extrahierten Säuren wurden vereinigt, in möglichst wenig

Ammoniak gelöst und von geringen Quantitäten Verunreinigung abfiltriert. Aus der Lösung der Ammoniaksalze schied sich auf Zusetzen von Chlorbarium ein schwer lösliches Bariumsalz ab, welches durch Zugabe von viel kochendem Wasser vollständig in Lösung gebracht wurde. Man gebraucht für 10 g Verseifungsprodukt 1½—2 Liter Wasser. Die heisse wässrige Lösung scheidet beim Erkalten sehr schöne, schwach gelblich gefärbte Blättchen eines in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Bariumsalzes ab, während ein leicht lösliches Bariumsalz in der Mutterlauge bleibt. Das schwer lösliche Bariumsalz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser noch weiter gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle enthalten im lufttrockenen Zustande Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 110—120° entweicht. Das vollständig trockene Salz enthält eine der Formel



$$[C_{10}H_7\,CH(OH)COO]_2\,Ba[2^1/_2H_2\,O]$$

entsprechende Quantität Barium:

I. 0,2073 g lufttrockene Substanz ergaben bei 120° getrocknet 0,1916 g und 0,083 g $BaSO_4$.

II. 0,197 g bei 120° getrockneter Substanz ergab 0,0835 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Ba	25,41 %	25,46 %	24,87 %
$(2^1/_2)H_2O$	7,7 »	7,57 »	

Dieselben Zahlen fand Feist[1]) und namentlich den auffallenden Krystallwassergehalt des Bariumsalzes bei der Analyse des von der α-Naphtylglycolsäure erhaltenen Bariumsalzes. Wie ich jedoch später durch meinen

[1]) Dissertation S. 47.

Konstitutionsbeweis zeigen werde, ist dieses Bariumsalz das der β-Naphtylglycolsäure. Das in der Mutterlauge verbleibende leicht lösliche Bariumsalz ist zum grössten Teil das der α-Naphtylglycolsäure.

Ich werde im Folgenden zuerst die β-Naphtylglycolsäure mit ihren Derivaten, dann die α-Naphtylglycolsäure näher beschreiben und erst am Schlusse auf den Konstitutionsbeweis des α- und β-Naphtylmethylketons näher eingehen.

β-Naphtylglycolsäure.



$C_{10}H_7(\beta) . CH(OH) . CO_2H$

Das in Wasser schwer lösliche Bariumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das resultierende Produkt durch Zusetzen von Wasser und Aufkochen in Lösung gebracht. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure als eine weisse voluminöse breiige Masse aus. Das so erhaltene Produkt wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert und dann durch längeres Stehen im Schwefelsäureexsiccator getrocknet. Die Analyse der so gereinigten Substanz ergab keine stimmenden Resultate. Vielleicht enthält die Säure aus Wasser umkrystallisiert 2 Moleküle Krystallwasser; jedoch auch auf diese Formel stimmten die gefundenen Zahlen nicht genau. Die Säure musste durch Umkrystallisieren aus anderen Flüssigkeiten gereinigt werden. Nach zahlreichen Versuchen fand ich, dass eine Mischung von viel Äther und wenig Ligroin dazu am geeignetsten ist. Die Säure ist in Äther sehr schwer löslich, noch schwerer in Ligroin. Um 8—10 g Säure umzukrystallisieren, gebraucht man mindestens 1 Liter der ange-

gebenen Mischung. Von einem kleinen nicht gelösten Teile wurde abfiltriert und die Säure aus der ätherischen Lösung in schönen weissen Blättchen erhalten. Für die Analyse wurde aus diesem Produkte nochmals das Bariumsalz gemacht, dieses wieder zersetzt und die resultierende Säure aus Wasser und dann aus Petroleumäther und Äther umkrystallisiert.

Analysen:

I. 0,1902 g Substanz lieferten 0,5017 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.

II. 0,1475 g Substanz lieferten 0,3857 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_7CH(OH)COOH$	Gefunden: I.	II.
C	71,28 %	71,93 %	71,30 %
H	4,95 »	5,03 »	—

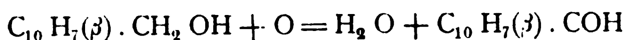
Die β-Naphtylglycolsäure schmilzt bei 158°, ist in Ligroin und in Äther sehr schwer löslich, in Benzol und in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

Konstitutionsbeweis für die β-Naphtylglycolsäure: Ich glaubte anfangs, dass der soeben beschriebene Körper die α-Naphtylglycolsäure sei, da der von mir gefundene Schmelzpunkt (158°) dem von Feist angegebenen (153°) sehr nahe liegt. Nachdem ich jedoch nach der Verarbeitung des aus dem leicht löslichen Bariumsalze erhaltenen Produktes einen Methylester bekommen hatte, welcher in seinen Eigenschaften von dem Methylester der β-Naphtylglycolsäure ganz verschieden, aber der Analyse nach diesem isomer war, so sah ich mich veranlasst, auf die Konstitution der in diesem Kapitel charakterisierten Säure näher einzugehen.

Zu diesem Zwecke oxydierte ich die Säure und sah zu, ob man das Oxydationsprodukt mit einem schon bekannten Körper identifizieren könne. Mehrere Versuche ergaben, dass Kaliumpermanganat das geeignetste Oxydationsmittel sei. Beim Zusetzen von wenig Kaliumpermanganat zur wässrigen Lösung der Säure wurde ein krystallinischer, in Äther und in Natriumbisulfit löslicher, in Ammoniak jedoch unlöslicher Körper abgeschieden, der mit Wasserdämpfen flüchtig war. Ich ersah daraus, dass meine Säure leicht zu einem Aldehyd zu oxydieren war, und wiederholte den Versuch auf folgende Weise:

Es wurde in einem Rundkolben eine gewogene Menge Säure gelöst und durch einen Scheidetrichter nach und nach die für die Oxydation zu Naphtaldehyd berechnete Kaliumpermanganatmenge in wässriger Lösung eingegeben, während zu gleicher Zeit Wasserdampf eingeleitet wurde. An den Kolben schloss sich ein Kühler an, in welchem die Wasserdämpfe mit dem entstandenen Naphtaldehyd sich kondensierten. Es wurde so verhindert, dass sich der Aldehyd weiter zu Naphtoësäure oxydierte. Der Aldehyd erstarrte in der Vorlage in silberglänzenden Blättchen. Derselbe wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt den Naphtaldehyd so in schönen Kryställchen, welche bei 60^0 schmolzen.

Der Litteratur zufolge hat Bamberger[1]) den β-Naphtaldehyd durch Oxydation des β-Naphtylcarbinols erhalten.



$$C_{10}H_7(\beta) . CH_2OH + O = H_2O + C_{10}H_7(\beta) . COH$$

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XX. 1116.

Er findet den Schmelzpunkt 60°—61°. Den gleichen Körper stellten Schulze[1]) und Batterschall[2]) nach anderen Methoden dar. Sie notieren den Schmelzpunkt 59°. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass mein erhaltenes Oxydationsprodukt β-Naphtaldehyd ist.

Die Phenylhydrazinverbindung dieses Aldehyds war bis jetzt nicht bekannt gewesen. Ich erhielt dieselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gut ausgebildeten gelblichen Blättchen, welche an der Luft bald rot wurden und bei 181° schmolzen.

Der Beweiss, dass die gefundene Naphtylglycolsäure die β-Stellung hat, wurde noch weiter durchgeführt. Ich oxydierte eine neue Portion der Säure mit der für Naphtoësäure berechneten Menge Kaliumpermanganat. In dem vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ablaufenden Filtrate schied sich nach dem Ansäuern eine Säure ab, welche aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisierte, welche bei 181° schmolzen. Die β-Naphtoësäure schmilzt bei 182°, während die α-Naphtoësäure viel niedriger bei 160o schmilzt.

Hiermit ist auf doppelte Weise bewiesen, dass die beschriebene Säure die β-Naphtylglycolsäure ist.

Salze der β-Naphtylglycolsäure: Das Bariumsalz ist, wie schon erwähnt, in viel heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus in perlmutterglänzenden Blättchen. Das Silbersalz ist ein in kaltem und heissem Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Das Calciumsalz ist ein dicker Niederschlag, in kaltem Wasser unlösslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich;

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XVII. 1651.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1872. 452.

es krystallisiert daraus in Blättchen. Das Magnesiumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich. Das Kupfersalz ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, krystallinisch und grünlich gefärbt.

β-Naphtylglycolsäureäthylester.



$C_{10}H_7(\beta)CH(OH).CO.OC_2H_5$

Der β-Naphtylglycolsäureäthylester wurde nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode für Ester gewonnen durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die weingeistige Lösung der β-Naphtylglycolsäure. Beim Zusetzen von Wasser bekommt man zuerst ein Öl, welches bei einigem Schütteln des Gefässes schnell zu flockigen Nadeln erstarrt. Dieselben wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und das durch Verdunsten des Äthers erhaltene Produkt aus Petroleumäther umkrystallisiert, woraus man sehr schöne büschelförmig angeordnete Nadeln bekommt, welche bei 87° schmelzen.

Analysen:

I. 0,222 g Substanz ergaben 0,5979 g CO_2 und 0,1232 g H_2O.

II. 0,1946 g Substanz ergaben 0,5218 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_7CH<^{OH}_{COOC_2H_5}$		Gefunden: I.	II.
C	73,04%	73,45%	73,12%
H	6,09 »	6,16 »	6,24 »

Der β-Naphtylglycolsäureäthylester ist leicht löslich

in Äther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwer löslich in Petroleumäther.

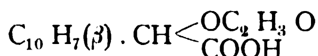
β-Naphtylglycolsäuremethylester.



$$C_{10}H_7 . CH(OH) . COOCH_3$$

Er wurde auf dieselbe Weise, wie der Äthylester dargestellt, krystallisiert jedoch nur aus verdünntem Alkohol in Nadeln und zeigt überhaupt geringere Krystallisationstendenz als letzterer. Sein Schmelzpunkt liegt merkwürdigerweise auch niedriger (75°) als der des Äthylesters, während ja im allgemeinen die Methylester höher schmelzen als die Äthylester.

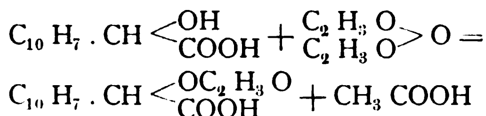
β-Acetylnaphtylglycolsäure.



$$C_{10}H_7(\beta) . CH<\begin{matrix}OC_2H_3O\\COOH\end{matrix}$$

Da die β-Naphtylglycolsäure ebenso wie die Glycolsäure eine Alkoholsäure ist, so muss sie nicht nur mit Alkoholen Ester geben, sondern ihre OH-Gruppe muss sich auch mit Säureanhydriden zu einer Estergruppe vereinigen. Wenn es daher gelingt, den Acetylrest in die Säure einzuführen, so ist damit geradezu der Beweis geliefert, dass meine β-Naphtylglycolsäure die Konstitution einer Alkoholsäure hat.

Zu dem Zwecke löste ich die Säure unter Aufkochen in wenig Essigsäureanhydrid.



$$C_{10}H_7 . CH<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}>O =$$

$$C_{10}H_7 . CH<\begin{matrix}OC_2H_3O\\COOH\end{matrix} + CH_3COOH$$

Es wurde Alkohol zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Diese Operation wurde öfters wieder-

holt. Die zurückbleibende Masse war nur aus Wasser in guten Krystallen zu erhalten. Da die Gefahr vorlag, dass das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Wasser wieder zersetzt werde, setzte ich demselben etwas Essigsäure zu. Ich bekam so glitzernde Blättchen, welche bei 150° schmolzen und folgende Analysenresultate ergaben.

Analysen:

I. 0,1772 g Substanz lieferten 0,4501 g CO_2 und 0,0745 H_2O.

II. 0,1919 g Substanz gaben 0,4890 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

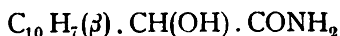
Berechnet auf $C_{10}H_7CH<^{OC_2H_3O}_{COOH}$		Gefunden: I.	II.
C	69,14%	69,27%	69,49%
H	4,53 »	4,67 »	5,10 »

Die β-Acetylnaphtylglycolsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser, unlösslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

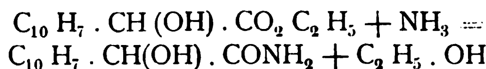
Ich machte auch den Versuch, den Äthylester der Acetylnaphtylglycolsäure darzustellen. Ich löste β-Naphtylglycolsäureester in Essigsäureanhydrid, verfuhr im übrigen ebenso, wie für die β-Naphtylacetylglycolsäure beschrieben wurde. Das erhaltene Produkt liess sich aber nur aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und zeigte keinen glatten Schmelzpunkt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 87°, welches der Schmelzpunkt des β-Naphtylglycolsäureäthylesters ist. Es hatte sich also offenbar das Reaktionsprodukt wieder rückwärts zersetzt.

Die Oxysäuren der Fettreihe haben die Fähigkeit, mit conc. Bromwasserstoffsäure Halogenfettsäuren zu geben. So entsteht aus Milchsäure α-Brompropionsäure. Ich stellte daher Versuche an, ob man aus der β-Naphtylglycolsäure eine β-Naphtylmonobromessigsäure darstellen könne. Es wurde β-Naphtylglycolsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre erhitzt. Bei 100° fand kaum eine Einwirkung statt, während über 150° die Substanz verkohlte. Jedoch beim Erhitzen auf 130° konnte eine Säure erhalten werden, welche nach gutem Auswaschen, Lösen in Ammoniak und nochmaligem Ausfällen allerdings noch keinen reinen einheitlichen Körper vorstellte, aber beim Glühen mit Kalk Halogencalcium bildete, welches durch Silbernitrat nachgewiesen werden konnte. Leider konnten wegen Mangels an Material keine weiteren diesbezüglichen Versuche durchgeführt werden.

β-Naphtylglycolsäureamid.


$$C_{10}H_7(\beta) . CH(OH) . CONH_2$$

Zur Darstellung des Amids der β-Naphtylglycolsäure wurde β-Naphtylglycolsäureäthylester in absolutem Alkohol gelöst und bis zur vollständigen Sättigung in diese Lösung Ammoniak eingeleitet.


$$C_{10}H_7 . CH(OH) . CO_2C_2H_5 + NH_3 =$$
$$C_{10}H_7 . CH(OH) . CONH_2 + C_2H_5 . OH$$

Das Gefäss, in welchem sich die Flüssigkeit befand, wurde gut verschlossen. Schon nach einem Tage krystallisiert Amid in mikroskopischen schiefwinkligen Blättchen aus. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen ist aller Ester in Amid verwandelt. Das erhaltene Produkt

wurde zweimal aus absolutem Alkohol, in welchem es sich nur bei starkem Kochen auflöst, umkrystallisiert. Es resultierten glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 227°—228°.

Analyse:

0,18245 g Substanz lieferten 0,4929 g CO_2 und 0,0957 g H_2O.

0,2436 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 770 mm Barometerstand und 8,5°.

Daraus berechnet sich für:

$C_{10}H_7CH{<}{OH \atop CONH_2}$		Gefunden:
C	71,64%	72,18%
H	5,47 »	5,82 »
N	6,96 »	7,18 »

Das β-Naphtylglycolsäureamid ist in Alkohol sehr schwer löslich, in Äther, Ligroin, Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in Eisessig leicht löslich.

Das Material war auch hier nicht ausreichend, um durch Destillieren mit Phosphorpentoxyd das β-Naphtylglycolsäureamid in das β-Naphtylglycolsäurenitril zu verwandeln.

β-Naphtylessigsäure.



$C_{10}H_7(\beta) . CH_2 . COOH$

Fast alle Oxysäuren der Fettreihe können durch Reduktion mit Jodwasserstoff in die gesättigten Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen umgewandelt werden. So kommt man von der Milchsäure zur Propionsäure. Boesseneck hat die α-Naphtylessigsäure

durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf α-Naphtylglyoxylsäure erhalten, ebenso Feist. Intermediär musste wohl dabei α-Naphtylglycolsäure entstehen. Es war anzunehmen, dass deshalb eine Naphtylglycolsäure durch Behandeln mit Jodwasserstoff auch eine Naphtylessigsäure ergeben werde.

Es wurde β-Naphtylglycolsäure 5—10 Minuten lang mit einer 57% Jodwasserstoff haltenden Lösung gekocht, wobei starke Abscheidung von Jod eintrat. Durch Zusetzen von schwefliger Säure wurde das freie Jod gebunden. Beim Erkalten der Flüssigkeit fiel ein dicker, gelblich gefärbter Krystallbrei aus. Die Masse wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem sie sich beim Kochen löst, gereinigt. Das resultierende Produkt besteht aus glänzenden Blättchen, die bei 141° schmelzen.

Analysen:

I. 0,19255 g Substanz ergaben 0,5436 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

II. 0,1904 g Substanz lieferten 0,5418 g CO_2.

Berech. für $C_{10}H_7CH_2CO_2H$		Gefunden: I.	II.
C	77,42 %	77,00 %	77,60 %
H	5,37 „	5,43 „	—

Die β-Naphtylessigsäure ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Von den Salzen der β-Naphtylessigsäure ist das Silbersalz fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und krystallisiert in kleinen schimmernden Blättchen. Das Kupfersalz ist ein amorpher, grüner, in heissem und kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Bariumsalz ist in heissem und kaltem Wasser leicht

löslich, krystallisiert in strahlenförmig angeordneten Blättchen.

Den Methylester der β-Napthylessigsäure erhält man nach derselben Methode, wie den Äthylester der β-Naphtylglycolsäure. Man bekommt so ein Öl, das erst in Eiswasser erstarrt. Die dabei entstehenden Nadeln schmelzen schon bei Handwärme. Die gleichen Eigenschaften hat der β-Naphtylessigsäureäthylester.

α-Naphtylglycolsäuremethylester.



$C_{10}H_7(\alpha).CH(OH).COOCH_3$

Nur 40% des Verseifungsproduktes gaben ein schwer lösliches Bariumsalz und kann demgemäss als β-Naphtylglycolsäure angesprochen werden. Ungefähr 50% des Verseifungsproduktes lieferten ein leicht lösliches Bariumsalz, welches in der Mutterlauge verblieb. Letztere wurde eingedampft, bis sie gerade anfing, sich mit einer Haut zu überziehen. Von Verunreinigungen wurde abfiltriert und sodann angesäuert. Es fiel eine Säure aus, welche in der noch heissen Flüssigkeit schmolz und beim Abkühlen erstarrte. Das Produkt versuchte ich aus lauwarmem Wasser umzukrystallisieren, konnte jedoch auch bei öfterem Wiederholen dieser Operation keinen einheitlichen Körper mit einem glatten Schmelzpunkte erhalten. Auch durch Anwendung anderer Krystallisationsmittel konnte ein solcher nicht erzielt werden. Der Schmelzpunkt lag meistens zwischen 60—90°.

Die Bemühungen, ein Salz der vorliegenden Säure darzustellen, welches grössere Krystallisationsfähigkeit

als die Säure selbst besitzt und mittelst dessen dann die Säure gereinigt werden könnte, waren ohne Erfolg. Auch das unlösliche Kupfersalz schied nach dem Zersetzen wieder ein unreines Produkt ab.

Es war noch die Möglichkeit vorhanden, mittelst Esterifikation zu einem einheitlichen Körper zu kommen. Der Äthylester dieser Säure, ein Öl, zeigte sich sofort als ungeeignet. Jedoch durch Lösen der unreinen Säure in Methylalkohol, Einleiten von Salzsäure, Aufnehmen mit Äther, Waschen mit Soda und Verdampfen des Äthers konnte ein fester Ester erhalten werden. Beim Schmelzen der Masse in heissem Wasser und Schütteln mit sehr leicht siedendem Petroleumäther wurde ein Teil des Esters gelöst. Die Petroleumätherlösung goss ich sodann ab und wiederholte diese Operation so lange, bis nur noch wenig bräunlich gefärbter unlöslicher Rückstand im Kolben blieb. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein blendend weisser, in verfilzten Nadeln krystallisierender Körper aus der Petroleumätherlösung ab. Letzterer wurde noch in wenig Schwefelkohlenstoff aufgenommen, woraus er als ein Krystallkuchen resultiert. Dieser wurde durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der anhängenden Mutterlauge befreit. Ich erwärmte noch im Trockenkasten auf 40^0, um allen Schwefelkohlenstoff zu vertreiben und hatte so einen in mikroskopischen Nadeln krystallisierten Körper, welcher bei 79^0 schmolz. Die Analysen ergaben auf Naphtylglycolsäuremethylester stimmende Resultate:

Analyse:

0,18635 g Substanz lieferten 0,4931 g CO_2 und 0,09815 g H_2O.

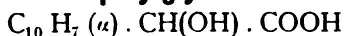
Daraus berechnet sich für:

$C_{10}H_7 . CH<^{OH}_{COOCH_3}$	Gefunden:
C 72,22%	72,16%
H 5,55 »	5,85 »

Dieser Naphtylglycolsäuremethylester weist vollständig andere Eigenschaften auf, als der schon beschriebene β-Naphtylglycolsäuremethylester, obwohl sein Schmelzpunkt nur 4° höher liegt, als der des letzteren. So zeigt er sehr gut ausgebildete Krystallisationsfähigkeit aus Schwefelkohlenstoff und Petroleumätherlösung, welche der Methylester der β-Naphtylglycolsäure nicht besitzt. Der charakteristischste Unterschied ist jedoch der, dass er beim Verseifen eine Säure abscheidet vom Schmelzpunkte 91°, während die β-Naphtylglycolsäure bei 158° schmilzt. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der vorliegende Körper ein dem β-Naphtylglycolsäuremethylester isomerer Ester ist. Aus der mit der α-Naphtylglycolsäure durchgeführten Oxydation folgt, dass der Körper α-Naphtylglycolsäuremethylester anzusprechen sei.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des α-Naphtylglycolsäuremethylesters ist zu bemerken, dass er leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroleumäther ist.

α-Naphtylglycolsäure.



$C_{10}H_7(\alpha) . CH(OH) . COOH$

Der α-Naphtylglycolsäuremethylester wurde mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gelöst und kurze Zeit damit gekocht. Beim Abkühlen der Flüssigkeit fällt das Natriumsalz der Säure als ein weisser körniger Niederschlag aus, dessen Abscheidung

durch Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstabe beschleunigt wird. Die Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und auf einer Thonplatte, sowie im Schwefelsäureexsiccator völlig vom anhängenden Alkohol befreit. Sodann löste ich das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser, versetzte mit Salzsäure und krystallisierte die ausgeschiedene Säure 4—5 mal aus wenig Wasser um, in welchem sie bei 80° leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur schmilzt die Säure unter Wasser und erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen Masse, welche unter dem Mikroskope aus runden Kügelchen zusammengesetzt zu sein scheint. Ebenso resultiert sie aus einer Benzollösung. Aus Wasser von 70°—80° kann sie bei langsamem Abkühlen in ziemlich gut ausgebildeten mikroskopischen Blättchen erhalten werden, welche bei 91°—93° schmelzen.

Analyse:

0,1851 g Substanz lieferten 0,4851 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_7CH(OH)COOH$	Gefunden:
C 71,28%	71,47%
H 4,95 »	4,95 »

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln leicht, nur in Benzol etwas schwerer löslich.

Konstitutionsbeweis für die α-Naphthylglycolsäure: Die Oxydation der α-Naphtylglycolsäure verläuft nicht so glatt wie die der β-Naphtylglycolsäure. Ich versuchte zuerst den Ester, dann die Säure selbst mit Kaliumpermanganat, mit Chromsäure, mit der berechneten und überschüssigen Menge des Oxydationsmittels, in wässriger und in Eisessiglösung zu oxydieren, erhielt aber immer ein schmieriges Produkt in sehr

geringer Menge, welches sich nicht weiter reinigen liess. Beim schwachen Erwärmen der Säure mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil conc. HNO_3 auf 4 Teile H_2O) tritt eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von braunen Dämpfen von Stickstoffdioxyd ein, wobei sich ein gelbliches Öl abscheidet, das nach dem Abstumpfen einer eventuell gebildeten Säure und Aufnehmen mit Äther eine krystallisierte Natriumbisulfitverbindung gab, mit Wasserdämpfen flüchtig war und damit charakteristische Eigenschaften eines Aldehyds zeigte. Aus der Natriumbisulfitverbindung konnte der reine Aldehyd abgeschieden werden, welcher nach langem Stehen an der Luft teilweise feste Partien zeigte. Letztere waren in Ammoniak leicht löslich. Es hatte sich also der Naphtaldehyd an der Luft teilweise zu Naphtoësäure oxydiert.

Bamberger[1]), welcher den α-Naphtaldehyd durch Oxydation von α-Naphtylcarbinol dargestellt hat, charakterisiert ihn als ein gelbes, bei 291,6^0 siedendes Öl, das an der Luft zu α-Naphtoësäure oxydiert wird.

Da zur Siedepunktsbestimmung das Material nicht reichte, so wurde der Naphtaldehyd weiter zu Naphtoësäure oxydiert. Es gelang dies durch sechsstündiges Erwärmen desselben auf dem Wasserbade mit einer ammonikalischen Silberlösung, wobei sich ein Silberspiegel abschied. Die Reaktionsflüssigkeit wurde aus dem Kolben entfernt, sodann angesäuert. Den entstehenden Niederschlag nahm ich hernach mit Äther auf, trennte im Scheidetrichter und entzog der ätherischen Lösung mit Soda die reine Säure, welche durch Ansäuern der Sodalösung wieder ausfiel und aus ver-

[1]) B. d. d. Chem Ges. XXI. 258.

dünntem Alkohol, sowie verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wurde. Die Säure schmolz genau bei 160⁰ und war daher mit α-Naphtoësäure identisch. Damit war die α-Stellung für die in diesem Kapitel beschriebene Säure bewiesen.

Wie ich in der Einleitung erwähnt habe, wurde die α-Naphtylglycolsäure schon von Feist, Boesseneck und Brandis dargestellt. Während die von letzterem gefundene Säure höchst wahrscheinlich mit meiner α-Naphtylglycolsäure identisch ist, wofür auch sehr die übereinstimmende Eigenschaft des Silbersalzes sich an der Luft rot zu färben spricht, wird wohl Feist, nach seiner Schmelzpunktsangabe (153⁰) zu schliessen, die isomere β-Naphtylglycolsäure unter den Händen gehabt haben.

Salze der α-Naphtylglycolsäure: Das Kupfersalz ist ein krystallinischer, grüner, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Silbersalz ist in heissem Wasser schwer löslich, krystallisiert in mikroskopischen Blättchen, welche sich an der Luft rot färben. Das Bariumsalz ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich und ist daraus in mikroskopischen Kryställchen zu erhalten.

Über die Konstitution des Naphtylmethylketons.

Es wurde schon gezeigt, dass sich das Rohnaphtylmethylketon in ein festes, bei 54⁰ schmelzendes Keton vom Siedepunkte 306⁰ und in ein flüssiges vom Siedepunkte 302⁰—303⁰ trennen lasse und ersteres ein Dibromid vom Schmelzpunkte 101⁰, letzteres aber ein nicht ganz einheitliches, bei 60—65⁰ schmelzendes Dibromid gäbe. Das bei 101⁰ schmelzende Dibromid wurde mit

Kalilauge verseift und lieferte ein Verseifungsprodukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und sodann aus Petroleumäther bei 158° schmolz und als reine β-Naphtylglycolsäure anzusehen ist. Es sind hiernach das feste Naphtylmethylketon, sowie sein Dibromid β-Verbindungen. Das Dibromid vom Schmelzpunkte 60°—65° ergab kein glatt schmelzendes Verseifungsprodukt. Dasselbe enthielt, wie ich mittels der Bariumsalze fand, viel α-Naphtylglycolsäure, neben wenig β-Naphtylglycolsäure. Es besteht also das flüssige Naphtylmethylketon hauptsächlich aus α-Verbindung, enthält jedoch noch Reste von der β-Verbindung. Ich habe somit die in der Einleitung aufgestellte Behauptung, dass das Rohnaphtylmethylketon — durch die Aluminiumchlorid-, Naphtalin-, Acetylchloridreaktion dargestellt — aus α- und β-Naphtylmethylketon besteht und die daran geknüpfte Vermutung, dass auch Claus und Feist, sowie Pampel und Schmidt es mit einem Gemisch der beiden isomeren Körper zu thun hatten, vollständig begründet.

Leider ist es mir nicht gelungen, das α-Naphtylmethylketon in reinem Zustande darzustellen. Im Karlsruher Laboratorium werden gegenwärtig Versuche angestellt, diesen Körper durch trockene Destillation von α-naphtoësaurem und essigsaurem Kalk völlig rein zu erhalten. Immerhin bleibt es von grossem Interesse, gewisse Gesetzmässigkeiten zu finden, unter welchen vorzüglich oder ausschliesslich α-Naphtalinverbindungen und unter welchen β-Naphtalinverbindungen entstehen, und ist gerade eine diesbezügliche Untersuchung der Aluminiumchloridreaktion auf Naphtalin und Acetylchlorid von Wichtigkeit.

Ein hierhergehöriger, auch in der Technik angewendeter Fall liegt bei der Sulfurierung des Naphtalins vor. Bei einer Temperatur von 80° entsteht vorzüglich α-Naphtalinsulfosäure, bei 160° jedoch ausschliesslich β-Naphtalinsulfosäure.

Roux[1]) hat gefunden, dass Brom und Naphtalin α-Bromnaphtalin, dagegen α-Bromnaphtalin und Aluminiumchlorid β-Bromnaphtalin und Dibromnaphtalin liefern. Jodäthyl und Naphtalin giebt hauptsächlich, Bromäthyl und Naphtalin ausschliesslich β-Verbindung. Ferner hat Roux[1]) entdeckt, dass Benzoësäure oder Chlorbenzol und Naphtalin durch Chlorzink zu α-Phenylnaphtylketon, durch Aluminiumchlorid zu β-Phenylnaphtylketon kondensiert werde. Benzylchlorid, Naphtalin und Aluminiumchlorid auf 80°—90° erwärmt, bedingt die Bildung von α-Benzylnaphtalin, bei einer Temperatur von 160° die von β-Benzylnaphtalin.

Namentlich letzteres Beispiel lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass das Naphtalin überhaupt in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei niedrigen Temperaturen in der α-Stellung, bei höheren in der β-Stellung angegriffen wird. — Leider bin ich nicht imstande, Angaben zu machen, ob oder inwieweit dieser Satz bei der Aluminiumchlorid-, Naphtalin-, Acetylchloridreaktion zutrifft, da ich bei der Darstellung meines Rohmaterials nicht von der Voraussetzung ausging, zwei isomere Körper zu bekommen. Ich möchte jedoch den Vorschlag machen, für diesbezügliche Versuche nicht in Schwefelkohlenstofflösung, sondern mit einem möglichst hoch siedenden Petroleumäther zu

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXI. 356 R., XIX. 441 R.

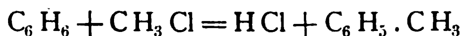
arbeiten, da letzterer es zulässt, die Versuche mit grösseren Temperaturdifferenzen durchzuführen. Auch dürfte es sich empfehlen, das β-Naphtylmethylketon nach den Angaben von Pechmann durch Wasserdämpfe aus dem Rohketon herauszuziehen, weil auf diese Weise vielleicht eine vollständigere Trennung der Ketone möglich ist und auch die Bestimmung der quantitativen Ausbeuten erleichtert wird, zumal beim Absaugen des festen Naphtylmethylketons, ebenso beim Aufstreichen auf eine Thonplatte leicht von dem spezifisch schweren Öle verloren geht.

Es ist ja das allgemeine Streben in allen Naturwissenschaften, die aufgefundenen Thatsachen in Gesetzen oder Zahlenformeln auszudrücken, und wird wohl mit Rücksicht darauf die Untersuchung, unter welchen Bedingungen die Aluminiumchlorid-, Naphtalin-, Acetylchloridreaktion zu α- und unter welchen sie zu β-Naphtylmethylketon führt, kein undankbares Problem genannt werden dürfen.

II. Die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsprodukte.

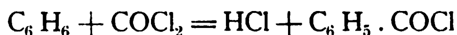
Einleitung.

Das Aluminiumchlorid, welches zuerst von Friedel und Crafts statt des Zinkstaubes bei der Durchführung der Zinckeschen Kohlenwasserstoffsynthese angewendet wurde, hat in den letzten zehn Jahren eine ungemein grosse Anwendung zur Darstellung organischer Körper gefunden. Dasselbe kondensiert nicht nur aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenalkyle zu höheren Kohlenwasserstoffen,



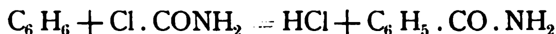
$$C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5 . CH_3$$

sondern kann auch zur Synthese vieler anderer Verbindungen von Nichtkohlenwasserstoffcharakter gebraucht werden. So erhält man aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phosgen und Aluminiumchlorid, wie ebenfalls von Friedel und Crafts[1]) angegeben wurde, Säurechloride:



$$C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_6H_5 . COCl$$

Nimmt man statt Phosgen Chlorameisensäureamid, so entstehen nach Gattermann und Schmidt[2]) Säureamide:



$$C_6H_6 + Cl . CONH_2 = HCl + C_6H_5 . CO . NH_2$$

---

¹) Ber. d. d. Chem. Ges. X. 1855.

²) Annalen 244, 50.

³) Annalen 244, 61.

Weiterhin hat Gattermann[3]) gefunden, dass man wiederum in letzterer Reaktion anstatt des Kohlenwasserstoffes Phenoläther anwenden kann und zu Äthersäureamiden gelangt:



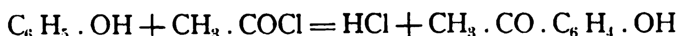
$$CH_3\,OC_6\,H_5 + Cl\,.\,CO\,.\,NH_2 = HCl + CH_3\,OC_6\,H_4\,.\,CO\,.\,NH_2$$

Eine grosse Anzahl von Ketonen wurde aus Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen:



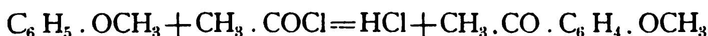
$$C_6\,H_6 + CH_3\,.\,COCl = HCl + CH_3\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5$$

Auch Oxyketone sind auf diese Weise zugänglich, wenn man den Kohlenwasserstoff durch Phenol ersetzt.



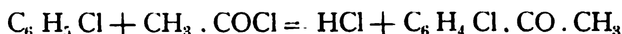
$$C_6\,H_5\,.\,OH + CH_3\,.\,COCl = HCl + CH_3\,.\,CO\,.\,C_6\,H_4\,.\,OH$$

Diese Reaktion verläuft jedoch mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten und kann, wie wiederum Gattermann[1]) gezeigt hat, vorteilhaft dahin abgeändert werden, dass man statt der Phenole ihre Äther mit Säurechloriden reagieren lässt. Man bekommt so die Äther der Oxyketone:



$$C_6\,H_5\,.\,OCH_3 + CH_3\,.\,COCl = HCl + CH_3\,.\,CO\,.\,C_6\,H_4\,.\,OCH_3$$

Namentlich dieser Vorgang weist darauf hin, dass die Säurechloride vielleicht auch auf solche Kohlenwasserstoffe, in welche nicht die Oxalkylgruppe, sondern ein anderes Radikal oder Halogen eingetreten ist, einwirken könnten. Es liegt bis jetzt nur ein einziger Versuch hierüber von Gaultier[2]) vor, welcher aus Chlorbenzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid zum p-Acetylchlorbenzol gelangt.

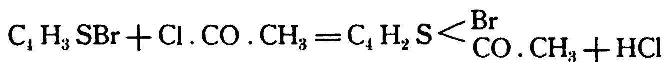


$$C_6\,H_5\,Cl + CH_3\,.\,COCl = HCl + C_6\,H_4\,Cl\,.\,CO\,.\,CH_3$$

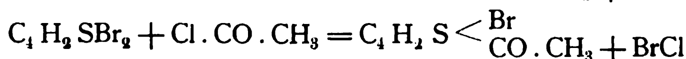
[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXII. 1129.

[2]) Bulletin 43, 603.

Noch grösseres Interesse musste diese Frage gewinnen durch die eigentümliche Lage der analogen Verhältnisse in der Thiophenreihe. Durch Gattermann und Römer[1]) wurde bekannt, dass monohalogenisierte Thiophene mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid das gleiche Acetylierungsprodukt ergeben, wie die dihalogenisierten Thiophene, bei welchen ein Halogen durch Acetyl ersetzt wird.



$$C_4H_3SBr + Cl.CO.CH_3 = C_4H_2S<{}^{Br}_{CO.CH_3} + HCl$$



$$C_4H_2SBr_2 + Cl.CO.CH_3 = C_4H_2S<{}^{Br}_{CO.CH_3} + BrCl$$

Es verhalten sich dabei die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen vollständig gleich.

Meine Aufgabe war nun, näher zu untersuchen, ob in der Benzolreihe mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid die analogen Chlor-, Brom-, Jodverbindungen entständen, ob auch die Halogendisubstitutionsprodukte ebenso, wie die dihalogenisierten Thiophene reagieren und wie sich die analogen Verhältnisse in der Naphtalinreihe gestalten. Namentlich war a priori die Vermutung berechtigt, dass die entsprechenden Naphtalinverbindungen ebenso wie die Thiophenverbindungen angegriffen würden, da ja in vielen Reaktionen das Naphtalin sich als Analogon des Tiophens gezeigt hat.

Das Resultat meiner Versuche, welche im Folgenden zusammengestellt sind, ist jedoch das, dass die Monohalogensubstitutionsprodukte des Benzols und Naphtalins sich ebenso verhalten, wie die entsprechenden Tiophenverbindungen, dass aber ihre p-Dihalogensubstitutionsprodukte mit Ace-

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX. 688.

tylchlorid unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reagieren.

Acetylbrombenzol.



$C_6 H_4 Br . CO . CH_3$

Brombenzol und Acetylchlorid wirkten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung erst nach schwachem Erwärmen aufeinander ein, wobei sich eine zähflüssige Masse unter dem Schwefelkohlenstoffe abschied. Nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen am Rückflusskühler wurde der flüssige Teil abgegossen, der im Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, durch Salzsäure die Thonerde in Lösung gebracht, mit Schwefelkohlenstoff das feste Produkt aufgenommen und die nach dem Abdestillieren des letzteren zurückbleibende Krystallmasse durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt. Ich bekam so glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 51^0 (uncor). Sie besitzen einen angenehmen Geruch nach getrockneten Blumen, welche Eigenschaft bemerkenswert sein dürfte, da das isomere Bromacetophenon $C_6 H_5 . CO . CH_2 Br$ als einer der Körper bekannt ist, die am aggressivsten auf die Schleimhäute wirken.

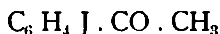
Die Analyse ergab:

0,1923 g Subst. lieferten 0,1825 g Ag Br
= 0,07765 g Br

Berechnet auf $C_6 H_4 < {Br \atop CO . CH_3}$	Gef.
Br: 40,20.	40,38

Das Acetylbrombenzol ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Benzol.

Acetyljodbenzol.



$C_6H_4J . CO . CH_3$

Die Reaktion von Acetylchlorid mit Jodbenzol wird von Aluminiumchlorid schon in der Kälte eingeleitet. Zur Erzielung besserer Ausbeuten kann man am Schlusse noch etwas erwärmen. Das von der Schwefelkohlenstofflösung durch Abgiessen getrennte Aluminiumchloriddoppelsalz wurde mit Wasser versetzt. Es hinterblieb eine feste Masse, welche ich abfiltrierte und durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten von schmierigen Nebenprodukten befreite. Ein Teil des gleichen Produktes hinterblieb nach dem Verdampfen der Schwefelkohlenstofflösung. Auch diese Verbindung liess sich mit Tierkohle reinigen und zwar in einer Lösung von viel Äther und wenig Petroleumäther. Aus derselben Lösung krystallisierte nach Abdampfen des Äthers das Keton in langen schwertförmig gestalteten Tafeln, welche bei 85^0 schmelzen und ebenfalls einen angenehm aromatischen Geruch besitzen. Der Jodgehalt des Körpers stimmte mit dem des Jodacetylbenzols:

0,268 g Subst. ergaben 0,2567 g Ag J
= 0,13827 g J

Berech. auf $C_6H_4J . CO . CH_3$	Gef.
J = 51,62%	51,76%

Das Acetyljodbenzol ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Benzol, etwas schwerer in Äther und schwer löslich in Ligroin.

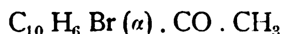
Der Körper ist wahrscheinlich mit dem von Klingel[1]) dargestellten p-Jodacetophenon vom Schmelzpunkte 79^0

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII. 2692.

identisch. Dieser Forscher erhielt die Verbindung aus p-Amidoacetophenon durch Diazotierung und Versetzen der Diazolösung mit Jodkalium. Es kann wohl diese Übereinstimmung als Beweis angesehen werden, dass Jodbenzol von Acetylchlorid in der Para-Stellung angegriffen wird.

Acetyl-α-Bromnaphtalin.



$C_{10}H_6Br(\alpha) . CO . CH_3$

30 g α-Bromnaphtalin, welches durch Fraktionieren vollständig von Naphtalin befreit war und den Siedepunkt 275—278° zeigte, wurde mit 30 g Acetylchlorid und Schwefelkohlenstoff gemischt, langsam auf Aluminiumchlorid gegossen, welches teilweise schon in der Kälte kondensierend wirkte. Wenn man noch einige Zeit erwärmt hat, was aber nicht zu lange dauern darf, weil dabei sehr leicht das Reaktionsprodukt verschmiert werden kann, empfiehlt es sich nicht, den flüssigen Teil abzugiessen und den Rückstand mit Wasser zu versetzen, da sich dann ein Öl, vermischt mit harzigen Körpern, abscheidet, welches leicht Emulsionen bildet und nur schwer vom Wasser zu trennen und zu trocknen ist. Zweckmässig verfährt man so, dass man zu dem ganzen Kolbeninhalte Wasser giebt, die Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorcalcium trocknet, den Schwefelkohlenstoff abdestilliert und den Rückstand fraktioniert. Das Thermometer stieg schnell auf 330°. Ein kleiner Teil ging zwischen 330°—340° über. Die Hauptfraktion war die von 340°—350°. Bei nochmaligem Fraktionieren der letzteren war das Thermometer bei 345°—347° (uncor) stationär. Dieser Teil ergab folgende Analysenresultate:

I. 0,3109 g Subst. lieferten 0,2375 g Ag Br
= 0,1010 g Br

II. 0,2085 g Subst. lieferten 0,1560 g Ag Br
= 0,063819 g Br

Berech. auf $C_{10} H_6 Br . CO . CH_3$		Gef.	
		I.	II.
Br:	32,13%	32,48%	31,83%

Acetyl-α-Brombenzol ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, welches fast ganz unzersetzt destilliert und einen dem nicht bromierten Ketone — dem Naphtylmethylketone — ähnlichen Geruch besitzt.

Die Fraktion 330°—340° wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass in derselben ein isomeres Bromacetylbenzol vorliegt.

Acetyl-β-Bromnaphtalin

$C_{10} H_6 Br (\beta) . CO . CH_3$

Das β-Bromnaphtalin, welches ich zur Synthese von Acetyl-β-Bromnaphtalin gebrauchte, musste aus β-Naphtylamin nach der Sandmeyerschen Reaktion dargestellt werden. Ich stiess bei der Diazotierung des β-Naphtylamins, worüber in der Litteratur nur wenige Angaben zu finden sind, auf Schwierigkeiten und es zeigte sich, dass es am besten sei, wie Liebermann[1]) empfiehlt, das β-Naphtylamin in conc. Schwefelsäure zu lösen. Ich habe einen ziemlich grossen Überschuss von conc. Schwefelsäure angewendet, durch Zugeben von Wasser das schwefelsaure β-Naphtylamin so viel wie möglich in Lösung gebracht und sodann in einem Mörser diazotiert,

[1]) Annalen 183, 247.

da sich in diesem die Klumpen von schwefelsaurem β-Naphtylamin leicht wieder zerdrücken lassen und so die Diazotierung vollständiger vor sich geht. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Kupferspänen, Kupfersulfat und Bromkalium gekocht und das β-Bromnaphtalin mit Wasserdampf übergetrieben.

β-Bromnaphtalin und Acetylchlorid reagieren in Schwefelkohlenstofflösung schon in der Kälte, besser kondensiert das Aluminiumchlorid beim Erwärmen. Der zähflüssige Teil des Kolbeninhaltes wurde wiederum mit Wasser zersetzt, und die abgeschiedene Masse in Äther-Ligroinlösung mit Tierkohle gekocht. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt ich bei 102° schmelzende Nadeln, während unangegriffenes leicht lösliches β-Bromnaphtalin in Form von Blättchen aus der Mutterlauge aus krystallisierte. Der Bromgehalt der bei 102° schmelzenden Substanz ist folgender:

0,3514 g Subst. gaben 0,2673 g Ag Br — 0,11374 g Br

	Berech. auf $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$	Gef.
Br:	32,13	32,36

Das Acetyl-β-Bromnaphtalin ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, auch noch leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

Acetylierungsversuch von p-Dijodbenzol und 1:4 Dibromnaphtalin.

Gattermann und Römer[1]) haben im Anschlusse an die Acetylierung der Thiophenverbindungen versucht, ob vielleicht im p-Dibrombenzol auch ein Bromatom durch

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XIX a. 695.

Acetyl ersetzt werden könne. Es trat dieses jedoch mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nicht in Reaktion. Da bekanntermassen die Jodverbindungen in der Benzolreihe viel reaktionsfähiger sind als die Chlor- und Bromverbindungen, drängte sich mir unwillkürlich die Vermutung auf, dass vielleicht im Dijodbenzol ein oder zwei Jod-Atome so lose an den Benzolkern gebunden sind, dass mit Acetylchlorid und Chloraluminium eine Einwirkung stattfindet. Das p-Dijodbenzol wurde zu diesem Zwecke aus Jodbenzol durch Nitrieren mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, Reduktion mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure, Diazotieren, weiterhin durch Versetzen mit Jodkalium und Übertreiben mit Wasserdampf erhalten. Es bestätigte sich jedoch auch mit p-Dijodbenzol die Beobachtung von Gattermann und Römer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen in Schwefelkohlenstofflösung wurde p-Dijodbenzol weder in der Kälte, noch in der Wärme acetyliert. Allerdings war mir an der Reaktionsflüssigkeit ein dem Jodacetylbenzol ähnlicher Geruch aufgefallen. Es könnte sich aber nur um Spuren dieses Körpers handeln; denn die nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffes zurückbleibenden Krystalle hatten fast genau den Schmelzpunkt des p-Dijodbenzols.

Gleichfalls studierte ich die Einwirkung von 1:4 Dibromnaphtalin, welches zum grössten Teile durch direktes Bromieren von Naphtalin entsteht. Jedoch auch dieses liess sich nicht acetylieren. Ich bekam ein Reaktionsprodukt, welches mit 1:4 Dibromnaphtalin identisch war.

Synthese von Jodmandelsäure.



$C_6 H_4 J . CH(OH) . COOH$

In dem ersten Teile meiner Dissertationsarbeit habe ich nach einer von Engler und Wöhrle entdeckten Methode α- und β-Naphtylglycolsäure dargestellt und zwar aus dem α- und β-Acetylnaphtalin. Die Methode war ursprünglich von Engler und Wöhrle[1]) zur Synthese der Mandelsäure angewendet worden. Es interessierte mich nun, ob auch die halogenisierten Acetophenone und Naphtylmethylketone dieser Umwandlung in α-Oxysäuren fähig seien. In der That scheint dies bei den halogenisierten Acetophenonen der Fall zu sein. Bei den vom Naphtalin sich ableitenden analogen Körpern ist diese Reaktion wohl mit Schwierigkeiten verbunden, oder sie geht überhaupt nicht. Meine diesbezüglichen Versuche sind folgende:

Ich löste Jodacetylbenzol in Schwefelkohlenstoff und fügte genau 4 Atome Brom auch in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu. Es tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Die Reaktion muss zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden. Etwaige Spuren von überschüssigem Brom werden durch Waschen mit Natronlauge entfernt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibt ein fester Körper, welcher durch Kochen mit Tierkohle in verdünnter alkoholischer Lösung gereinigt werden kann. Derselbe resultiert als Blättchen vom Schmelzpunkte 86°. Zweifellos hat er die Formel: $C_6 H_4 J . CO . CHBr_2$.

Das bromierte Produkt übergoss ich ohne weiteres Umkrystallisieren in fein gepulvertem Zustande mit Kali-

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XX. 2202.

lauge (1 : 20). Von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt und die Kalilauge erneuert. Krystallmasse und Kalilauge färben sich orange-gelb. Nach 8—14 Tagen ist fast alles in Lösung gegangen, aus welcher nach dem Ansäuren mit Äther ein schwach gelblich gefärbtes Verseifungsprodukt ausgezogen werden kann. Ich reinigte wieder durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol, worin das Produkt sehr leicht löslich ist. Aus verdünnterem Alkohole bekommt man bei 135° schmelzende Blättchen, welche sich in Ammoniak leicht lösen und folgenden Jodgehalt haben:

0,281 g Subst. lieferten 0,2374 g Ag J = 0,12829 g J

Berechn. auf $C_6H_4J.CHOH.COOH$	Gef.
J = 45,69	45,65

Die Jodmandelsäure ist in heissem Wasser und Äther ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol, in Ligroin aber sehr schwer löslich.

Weiterhin versuchte ich, ob die Englersche Reaktion auch in der Naphtalinreihe mit den halogenisierten Körpern durchführbar sei. Zwei Moleküle Brom werden von α-Bromacetylbenzol in Schwefelkohlenstofflösung unter Abspalten von Bromwasserstoff aufgenommen, was zweckmässig durch Erwärmen unterstützt wird. Nach Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein Öl, welches in einer Kältemischung syrupartig wird, aber nicht erstarrt. Dasselbe übergoss ich mit Kalilauge (1 : 20) und verfuhr ebenso, wie zuvor beim Jodacetylbenzol. Das Öl sowohl, wie die Kalilauge färbten sich rotgelb. Aus der Lösung konnte ich nach dem Versetzen mit Salzsäure ein rot gefärbtes schmieriges Produkt ausziehen, welches jedoch nur in sehr geringen Mengen entstanden war und sich grösstenteils nicht in Ammoniak löste. Die gleichen Resultate wurden mit Kalilauge 1 : 10 erreicht, und es

war nicht möglich, eine einheitliche Säure zu isolieren. Leider fehlte es mir an Zeit und Material, um die Sache noch unter anderen Versuchsbedingungen zu probieren. Jedenfalls lässt sich das Bromacetylnaphtalin weniger leicht in die entsprechende α-Oxysäure überführen, als das Jodacetylbenzol, was um so auffallender ist, da die Englersche Reaktion bei der Darstellung der α- und β-Naphtylglycolsäure aus den nicht halogenisierten Naphtylmethylketonen sehr glatt und mit noch besseren Ausbeuten verläuft, als bei der Darstellung der Mandelsäure aus dem Acetophenon.

Immerhin muss ich es vorläufig unentschieden lassen, ob die Reaktion gar nicht oder nur schwierig durchzuführen ist. Auf den einen Punkt möchte ich jedoch noch hinweisen, dass das Zwischenprodukt $C_{10}H_6Br.CO.CHBr_2$, ein dickes zähflüssiges Öl ist, dass aber der feinpulverige Zustand des Dibromids bei der Berührung mit Kalilauge sich als wesentliche Bedingung zum guten Verlaufe der Verseifung herausgestellt hat.

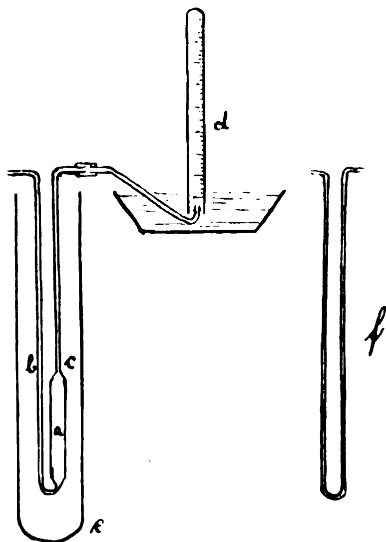
III Anhang. Siedepunktsbestimmungen hochsiedender organischer Körper.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac dehnen sich alle Gase beim Erwärmen um 1^0 C um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens aus. Diese Gesetzmässigkeit, welche anfangs nur für niedere Temperaturen galt, wurde durch Untersuchungen von Viktor Meyer auch bei höheren Temperaturen gefunden. Es wurde von ihm experimentell nachgewiesen, dass verschiedene Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und schweflige Säure noch bei 1700^0 sich gleichviel ausdehnen, woraus die Konstanz des Ausdehnungskoëfficienten der Gase bei höheren Temperaturen mit Recht geschlossen werden kann. Weiter schliesst man daraus, dass der Ausdehnungskoëfficient auch bei hohen Temperaturen $\frac{1}{273}$ ist, da es sonst ein an das Unmögliche grenzender Zufall sein müsste, dass chemisch so sehr verschiedene Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und schweflige Säure sich bei 1700^0 noch gleich stark ausdehnen. Wenn aber der Ausdehnungskoëfficient für alle Temperaturen der gleiche ist, so ist es leicht möglich, aus der Gay-Lussacschen Gleichung

$$V = V_0 \ (1 + \alpha T)$$

die Temperatur zur berechnen, sofern die Werte für V und V_0, respektive der Luftinhalt eines mit der Atmosphäre kommunizierenden Gefässes bei 0^0 und bei der fraglichen Temperatur ermittelt werden können.

Zur Auffindung dieser Werte wurde von Viktor Meyer und Goldschmidt[1]) folgender Apparat angegeben:



An dem Glasgefässe a befinden sich zwei kapillare Röhren b und c. Man bestimmt zuerst bei gewöhnlicher Temperatur das Luftquantum, welches das Glasgefäss und die Kapillare erfüllt, dadurch, dass man den getrockneten Luftinhalt derselben mit gasförmiger Salzsäure in ein kalibriertes Messrohr d drückt und in demselben über Wasser auffängt. Die Salzsäure wird aus Chlorammonium und Schwefelsäure in einem Kippschen Apparate dargestellt und von dem Wasser in der Messröhre vollständig absorbiert. Man lässt die Salzsäure sich zweckmässig zwei Stunden lang vor dem Gebrauche entwickeln, damit dieselbe luftfrei wird. Die Salzsäuredämpfe werden über Wasser geleitet. Um die

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. XV. 141, 303.

Temperatur des Glasgefässes a möglichst gleichmässig zu machen, stellt man dasselbe zu dieser ersten Operation in einen mit Wasser gefüllten Cylinder. Den Luftinhalt der Kapillaren bringt man in Abrechnung, nachdem die gleiche Bestimmung mit einem Compensator f — Kapillarrohr von gleicher Länge wie am Glasgefässe — ausgeführt wurde.

Das am Messrohre d abgelesene Volumen wird nach folgender Formel auf Normaldruck und Normaltemperatur umgerechnet.

V = Kapazität des Glasgefässes bei 0^0 und 760 mm Druck.

A = Luftinhalt des Gefässes a und der Kapillaren b und c bei Temperatur und Barometerstand des Versuches.

t = Temperatur des Glasgefässes [= Temperatur des Wassers.]

b = Barometerstand beim Versuche.

t_1 = Temperatur der Luft in der Messröhre.

a = Luftinhalt des Compensators bei gleichen Bedingungen.

γ = Ausdehnungskoëfficient des Glases = 0,00003.

w_1 = Tension des Wasserdampfes bei t^0.

$$V = \frac{(A-a)\ (b-w_1)\ (1 + \alpha\ t)}{b\ (1 + \gamma\ t)\ (1 + \alpha\ t_1)}$$

Nimmt man für gleichmässiges Temperieren der Luft im Glasgefässe und dann im Messrohre das gleiche Wasser, so wird $t = t_1$ und die Formel geht über in

$$V = \frac{(A-a)\ (b-w_1)}{b\ (1 + \gamma\ t)}$$

Ist der Wert für V durch mehrere Versuche genau ermittelt, so werden die gleichen Operationen bei der

fraglichen Temperatur ausgeführt. Man giebt zu dem Zwecke den auf den Siedepunkt zu prüfenden Körper in den Dampfmantel e und kocht so stark, dass sich das ganze Glasgefäss a im Dampfe befindet. Sodann wird der Luftinhalt in die Messröhre gedrückt und nach beistehender Formel umgerechnet.

H = Luftkapazität des Glasgefässes im Dampfe des auf den Siedepunkt zu prüfenden Körpers.

b_1 = Barometerstand dabei.

t_2 = Temperatur des Luftquantums in dem Messrohre = Temperatur des Sperrwassers.

w_2 = Tension des Wasserdampfes bei t_2^0.

h = Luftinhalt des Kompensators im Dampfe der Flüssigkeit unter gleichen Bedingungen.

v = Luftkapazität des Glasgefässes bei der Temperatur des siedenden Körpers auf 0^0 und 760 mm Druck berechnet.

$$v = \frac{(H-h)\ (b_1-w_2)}{b_1\ (1 + \alpha\ t_2)}$$

Beim Ausführen des Versuches hat man darauf zu achten, dass der Dampfmantel nicht springt und ist es sehr zu empfehlen, denselben zuerst mit einer russenden Flamme anzuwärmen und den Dampf nur sehr allmählich steigen zu lassen. Zwischen jeder Bestimmung verdrängt man die Salzsäure aus dem Gefässe a durch getrocknete Luft.

Bei der Berechnung der Temperatur T kommt noch der Ausdehnungskoëfficient des Glases γ in Betracht.

$$V\ (1 + \gamma\ T) = v\ (1 + \alpha\ T)$$

$$V + V\ \gamma\ T = v + v\ \alpha\ T$$

$$T = \frac{V-v}{v\ \alpha - V\ \gamma}$$

Es wurde schon früher mit diesem Apparate von V. Meyer und Goldschmidt der Siedepunkt des Schwefels und des Phosphorpentasulfids ermittelt; ebenso von V. Meyer und Biltz der des Zinnchlorürs. Ich habe nun die Anwendbarkeit dieses Luftthermometers zur Siedepunktsbestimmung organischer Körper etwas näher untersucht. Für hochmolekulare organische Verbindungen ist der Apparat nur mit Vorsicht zu gebrauchen, da es nur wenige solche Substanzen giebt, welche längere Zeit auf die Temperatur ihres Siedepunktes erhitzt werden können ohne sich mehr oder weniger zu zersetzen. Von den mir in grösserer Menge zur Verfügung stehenden Körpern — man gebraucht ziemlich viel Substanz — lieferte nur das Anthrachinon gute Resultate, welche auch mit dem auf andere Weise gefundenen Siedepunkte stimmten:

Antrachinon:

	I	II	III
A =	76,2 ccm	76,2 ccm	76 ccm
a =	0,5 »	0,5 »	0,5 »
t_1 = t =	19^0	18^0	17^0
b =	767,5 mm	768 mm	768,5 mm
w_1 =	16,346 »	15,357 »	14,421 »
V =	74,05 ccm	74,14 ccm	74,05 ccm
V im Mittel = 74,08			
H =	34,6 ccm	35 ccm	
h =	0,3 »	0,3 »	
w_2 =	17,391 mm	19,659 mm	
b_1 =	754 »	754 »	
t_2 =	20^0	22^0	
v =	31,22 ccm	31,27 ccm	
T =	$382,5^0$	$381,5^0$	

Siedepunkt des Anthrachinons = **382^0**

Anthracen ergab:

	I	II	III
V im Mittel = 74,08			
H =	36,9 ccm	37,2 ccm	37 ccm
h =	0,3 »	0,3 »	0,3 »
$t_2 = t_1$ =	18°	20°	18°
w_2 =	15,357 mm	17,391 mm	15,357 mm
b_1 =	769,5 »	762,5 »	762,5 »
v =	33,65 ccm	· 33,6 ccm	33,74 ccm
T =	334,3°	335,2°	332,7°

Hiernach wäre der Siedepunkt des Anthracens 334°

Reten lieferte folgende Zahlen:

A =	77,0 ccm	77,1 ccm	77,2 ccm
a =	0,5 »	0,5 »	0,5 »
b =	762 mm	762,5 mm	762,5 mm
$t = t_1$ =	14°	16°	16°
w_1 =	11,903 mm	13,536 mm	13,536 mm
V =	75,27 ccm	75,2 ccm	75,3 ccm

V im Mittel = 75,26.

H =	34,8 ccm	35 ccm
h =	0,3 »	0,3 »
t_2 =	15,5°	17,5°
b_1 =	763,5 mm	763 mm
w_2 =	13,112 »	14,882 »
T =	339,5°	337,3°

T Mittel = 338,5°

Phenylnaphtylcarbazol:

V =	75,26 ccm	w_2 =	12,699 ccm
H =	31,4 »	t_2 =	15°
h =	0,3 »	v =	30,56
b_1 =	760	T =	408,9°

Die so gefundenen Zahlen für Reten, Anthracen, Phenylnaphtylcarbazol sind nach den Angaben in der Litteratur und auch nach meinen Siedepunktbestimmungen mit dem Stickstoff-Quecksilberthermometer viel zu niedrig. Es ist aber auch sehr erklärlich, dass wohl die meisten hochmolekularen organischen Körper, welche ganz gut aus einem Kolben abdestilliert werden können, mit dieser Methode der Siedepunktsbestimmung keine befriedigenden Resultate geben, da sie ja längere Zeit einer oftmals wiederholten abwechselnden Verdampfung und Kondensation unterworfen sind und sich dadurch viel leichter zersetzen, als bei einer einmaligen Verdampfung und Kondensation. Diese Operation kann nicht vermieden und auch nicht eingeschränkt werden, ohne dass man riskiert, dass der Dampfmantel springt.

Zum Vergleiche und zur Siedepunktsbestimmung solcher Substanzen, von welchen mir zu wenig Material zur Verfügung stand, bediente ich mich eines mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers, das von Gerhardt in Bonn mit einer möglichst kleinen Quecksilberkugel angefertigt wurde.

Ich destillierte zuerst die Substanz aus einem kleinen Fraktionskölbchen, sodann zur Bestimmung der Korrektion Schwefel aus demselben Kölbchen und liess den Dampf ebenso hoch am Thermometer steigen, als zuvor den des Körpers.

Für Antrachinon wurde gefunden 355^{0}. Schwefel zeigte unter gleichen Umständen 419^{0}, wogegen derselbe unter Normalverhältnissen nach Regnault bei 448^{0}, nach Viktor Meyer und Goldschmidt bei 446^{0} siedet. Es muss also $448^{0}—419^{0} = 29^{0}$ für die Korrektion in Betracht

gezogen werden. Der Siedepunkt des Antrachinon ist somit $355 + 29 = 384^0$ [Luftthermometer 382^0].

Folgende Siedepunkte wurden auf gleiche Weise mit dem Stickstoff-Quecksilberthermometer ermittelt:

	Luftthermometer
Anthracen 351^0 (Gräbe über 360^0), Crafts 15^0 niedriger als Quecksilber ($340{,}8^0$)	334^0
Reten 394^0 (Berthelot 390^0)	$338{,}5^0$
Phenylnapthylcarbazol 454^0 (Gräbe 440^0—450^0)	$408{,}9^0$
β-Dinaphtylketon 464^0	
β-Dinaphtylamin 483^0 (Ris 471^0)	
Tribenzylamin 380—390^0	
α-Naphtylphenylketon 385^0	
Chrysen 448^0	———
Picen, Dianthryl, Tetraoxyanthrachinon: über 500^0 (Gräbe u. Walter 518—820^0)	

Alizarin und Phenanthrenchinon zersetzten sich so stark, dass sie überhaupt nicht destilliert werden konnten.

Curriculum vitae.

Rudolf Schweitzer,

geboren am 14. Mai 1868 zu Heidelberg, besuchte von 1878—1885 das königliche alte Gymnasium zu Regensburg. Von 1885—1890 studierte er auf der technischen Hochschule Karlsruhe Chemie, welche er nach Erlangung des technischen Diploms für Chemie verliess. Im Wintersemester 1890/91, sowie im Sommersemester 1891 hörte er auf der Universität Heidelberg Naturwissenschaften.

Druck der Verlags-Anstalt vorm. G. J. Manz in Regensburg.

